

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-131421
 (43)Date of publication of application : 30.04.2004

(51)Int.Cl.
 C07C 69/06
 C07C 69/96
 // C07B 61/00

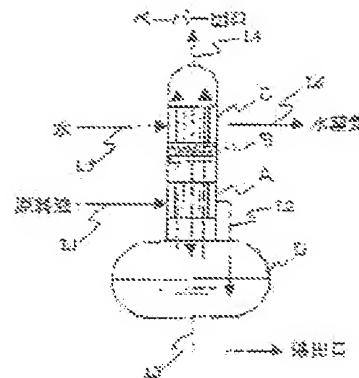
(21)Application number : 2002-287381
 (22)Date of filing : 10.10.2002
 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
 (72)Inventor : KANAMARU TAKASHI

(64) METHOD FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for efficiently and continuously producing an aromatic carbonate in high selectivity.

SOLUTION: In the method for producing an alkylaryl carbonate and/or a diaryl carbonate by transesterifying a dialkyl carbonate with an aromatic hydroxy compound in the presence of a catalyst in a reactor, a reaction apparatus having structure in which a first heat recovery part to subject a raw material solution to be fed to the reactor and vapor emitted from the reactor to indirect heat exchange is directly connected to the vapor-phase part of the reactor is used and the transesterification reaction is carried out in the reactor while heating the raw material solution to be supplied in the first recovery part by heat of condensation of the vapor to provide the method for producing the aromatic carbonate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2005
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

118 日本国特許庁 (JPI)

(2) 陰陽特許券類(A)

（11）微波消滅全體蟲害

2004-131421

(2004-1314210)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

61) Inc. Cl. 7
C07C 8/08
C07C 8/08
// C07B 8/08

F 1
C07C 88/06
C07C 69/98
C07B 81/00 300

卷之三

2006

48038

の結果の総数を示す。この結果は、各々の被験者の被験回数を考慮して、各々の被験者の被験回数の総数を示す。

◎ 俗文化

特願2002-267361 (2002-297361)
平成14年10月10日 (2002.10.10)

(71) 出願人 000005999
三菱化学株式会社
東京都練馬区赤羽丁目3-3番6号

(74) 代理人 100103997
弁護士 美多川 晴司

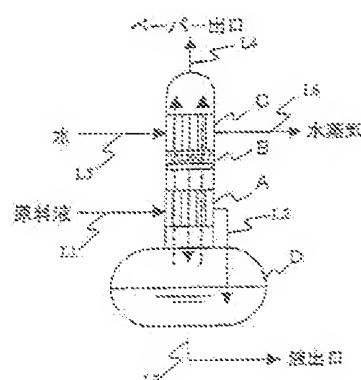
(72) 発明者 金丸 義志
 三重県四日市市南東邦町1番地 三重化学株
 式会社内
 Pターム(参考) 4B006 AA02 AC48 BA05 BA09 BA10
 BA11 BB17 BC10 BC11 BC13
 BC34 BD61 B150 KA57
 4B039 CB60 CB30

(54) [難問の名題] 有理数を一括りに扱うの難易度

680 1987

【課題】(3) 選択率で効率よく連続的に秀畜施力 - 水木
アドバイスを実施する方法を下記3方法を提出する。

【解決手段】反応器内で、触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族カルボキシ化合物とをエステル交換反応させアリルキルアリールカーボネート及び/又はジアリールカーボネートを製造する方法において、反応器に供給される原料液と反応器から発生したペーパーとが間接的に熱交換し得るように構成された第1熱回収部が反応器の気相部に直接に接続された構造を有する反応装置を使用し、第1熱回収部において供給される原料液を上記ペーパーの液滴熱で加熱しながら、反応器内でエステル交換反応を行わせる芳香族カーボネート類の製造方法。



〔清江集〕 二二一

【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応器中で、触媒の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させてアルキルアリールカーボネート及び/又はジアリールカーボネートを製造する方法において、反応器に供給される原料液と反応器から発生したペーパーとが簡便的に熱交換し得るよう構成された第1熱回収部が反応器の気相部に直接接続され先構造を有する反応装置を使用し、第1熱回収部において供給される原料液を上記ペーパーの凝縮部で加熱しながら、反応器内でエステル交換反応を行わせることを特徴とする芳香族カーボネート類の製造方法。

【請求項2】

第1熱回収部が、コイル式熱交換器、多管式熱交換器又はスパイラル式熱交換器の構造を有する、請求項1に記載の芳香族カーボネート類の製造方法。

【請求項3】

上記第1熱回収部の上部にさらに、外部から供給される流体と第1熱回収部を通過した上記ペーパーとが簡便的に熱交換し得るよう構成された第2熱回収部を設置した構造を有する反応装置を使用し、上記流体を上記ペーパーで加熱して熱回収を行う、請求項1又は2に記載の芳香族カーボネート類の製造方法。

【請求項4】

第2熱回収部が、コイル式熱交換器、多管式熱交換器又はスパイラル式熱交換器の構造を有する、請求項3に記載の芳香族カーボネート類の製造方法。

【請求項5】

第2熱回収部に外部から供給する流体として原料液以外の流体を使用する、請求項3又は4に記載の芳香族カーボネート類の製造方法。

【請求項6】

上記第2熱回収部の下部に第2熱回収部での凝縮液をためるための集液部を設置した構造を有する反応装置を使用し、該集液部でためられた凝縮液を第1熱回収部を通過するペーパーと接觸させることなく反応器へ戻す、請求項3～5のいずれかに記載の芳香族カーボネート類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族カーボネート類の製造方法に関する。詳しくは本発明は、芳香族ヒドロキシ化合物とジアルキルカーボネート及びエステル交換反応によりアルキルアリールカーボネート及び/又はジアリールカーボネートを効率よく選択的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

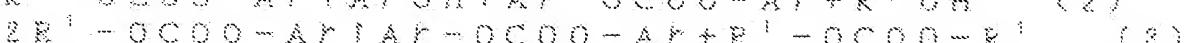
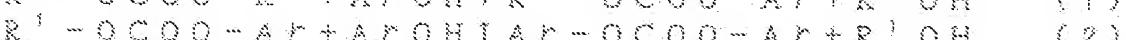
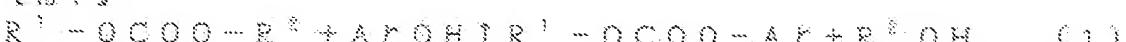
これまで、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させて、アルキルアリールカーボネートを製造したり、アルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを製造したりすることはよく知られている。

【0003】

これらの代表的な反応は次式(1)～(3)で表される。

【0004】

【化1】



(式中、R¹及びR²は脂肪族度化水素基または脂環族度化水素基を示し、同じものでも異なるものでもよい。A¹は芳香族度化水素基を示す。)

こうしたエステル交換反応は平衡反応であり、京都性の強い置換基が水酸性の弱い置換基

10

20

30

40

50

に置き換わる方向に進みやすい。原料の低級脂肪族酸化水素基を有するジアルキルカーボネートを使用し、芳香族ヒドロキシ化合物にフェノールを使用するような場合、特に式(1)及び(2)の反応はその原則に反する反応であるために非常に大きく原系側に偏っており、反応速度も一般に遅い。アルカリ金属の水酸化物のようないわゆる一般的なエステル交換触媒を使用すると脱炭酸を伴う次式(4)のような反応が優勢となり、反応効率が著しく低下してしまう。

【0005】

【化2】



芳香族カーボネート類を生成する反応を効率よく進めるために、従来から高活性な触媒の探索がなされており、種々の触媒が提案されているが、特に有機錫化合物（例えば特開昭54-48733号公報）や海綿チタン化合物（例えば特開昭57-183745号公報）の諸種触媒を使用することにより上記の反応を進行させることが可能である。

【0006】

さらに効率よく芳香族カーボネート類を製造するには、生成物を速やかに除去して平衡をできるだけ生成系側に移す必要がある。副生する脂肪族アルコールを効率よく除去する試みとしては、共沸剤によって留去する方法（例えば特開昭54-48732号公報、特開昭61-291646号公報）、モレキュラーシーブで吸着除去する方法（例えば特開昭56-186536号公報）、浸透気化法または蒸気蒸化法を利用した方法（例えば特開平5-125021号公報）などが提案されているが、いずれも工業規模のスケールアップが無理であったり、プロセスが複雑になるなどの欠点があり、工業的方法としては適用なものではながった。

【0007】

上記式(1)のような平継反応の場合、完全混合型の反応器では平衡組成以上の原料転化率は得られない。そこで反応器を直列多段として各段から生成物を除去し、転化率を段階的に上げながら反応させる方法が有効である。同様の理由で生成物を連続的に抜き出すことのできる反応器が効果的であることが知られている。例えば特公平7-91236号公報では、連続多段蒸留塔に芳香族ヒドロキシ化合物を塔上部から液状で、ジアルキルカーボネートを塔下部からガス状で供給しながら向流で接触させ、副生するアルコールとジアルキルカーボネートとを含む低沸点成分を塔上部より抜き出ししながら芳香族カーボネートを含む高沸点成分を塔下部より抜き出している。

【0008】

この方法は原理的には比較的簡単なプロセスで反応を進行させることができるもの、当該反応は速度が遅く、しかも液相反応であるため、連続多段蒸留塔では十分な反応時間の確保するこゝが困難である。反応時間を確保するためには附加的な反応器を付設する方法も考案されているが（例えば特開平4-224547号公報、特開平4-280242号公報）、効率的に設備は複雑で高価なものになってしまいます。

【0009】

反応器と同様効果が得られるものとして、2個以上の直列に連結された二槽式反応器を連続的に逆流接觸させながら反応を行ふ方法（例えば特開平6-234707号公報、特許文献1号報）や、気泡塔反応器又は少なくとも2つの気泡塔のカスケードにかけて反応を行ふ方法（例えば特開平6-298700号公報）も提案されている。これらの方法では反応時間を自由に設計できる利点があるものの、いずれも反応段数が少ないと十分な転化率が得られず、段数が多いと設備費用が高くなるという欠点がある。

【0010】

一般に反応器型の反応設備では多段反応を行ひ、下段又は後段で発生するペーパーと上段又は前段から来る反応液とを連続的に逆流接觸させながら反応及び反応分離を行ふのと、下段又は後段でえたエカルギーを効率よく上段又は前段に伝えられる利点がある。その一方で、多段反応物（この場合は脂肪族アルコール）は上段又は前段に行くほど濃縮され、高沸点反応物（この場合は芳香族カーボネート）は下段又は後段に行くほど濃縮す

10

20

30

40

50

れてくるのに加え、原料比率が連続的に変化するので、反応のコントロールが難しく、反応器の設計と運転には困難を伴う。

【0011】

生成する脂肪族アルコールを除去しながら反応を行う限りにありては反応器型の設備である必要はない。ただし生成した脂肪族アルコールとともに低沸点原料のジアルキルカーボネートが大量に除去されるため、ペーパーの持つエネルギーを有効に回収しながら低沸点原料をリサイクルする工夫をしないとエネルギー効率が極端に悪化する。

【0012】

多段反応を行ながら設備費用を抑制するため、反応器の液相部を隔壁で区切り、ガス相を連続相として創生した脂肪族アルコールを含む液体部分を反応器の上部から気相状態で連続的に抜き出ししながら反応を行う方法（例えば特開平6-188556号公報、特許文書を参照）が提案されている。この方法では、液相は各反応区画で温度や組成を変えることができる。多段反応とすることができるものの、各反応区画のガス相は連続しているためにペーパー繊維に巻けた過剰な分離回収処理やエネルギー回収ができないという欠点がある。

10

【0013】

【特許文書1】

特開平6-234707号公報

【特許文書2】

特開平8-133658号公報

20

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

このような、従来のエステル交換反応によるアルキルアリールカーボネート及び／又はジアリールカーボネートの製造方法においては、反応を高選択性、高効率で進行させることは難しく、複雑な工程と多大な設備費用が必要であるという問題点があった。

本発明は、繊維の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とからアルキルアリールカーボネート及び／又はジアリールカーボネートを製造する方法として、上記したような欠点がなく、高選択性で効率よく連続的に製造する方法を提供することを課題としている。

30

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため、繊維検討を重ねた結果、このエステル交換反応は通常における平衡反応であり、低沸点性或物の脂肪族アルコールを効率よく抜き出すことで反応の進行を促進することができる、特定構造の反応装置を使用して、反応ペーパーの有する熱交換効率を熱交換により回収することにより、低沸点副生物の濃縮による反応の選択性及び反応蒸留の欠点を回避しながら、エネルギー効率を向上させることができることを見出して、本発明に到達した。

【0016】

即ち、本発明の要旨は、反応器中で、繊維の存在下にジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させてアルキルアリールカーボネート及び／又はジアリールカーボネートを製造する方法において、反応器に供給された原料液と反応器から発生したペーパーとが繊維的に熱交換し得るよう構成された第1熱回収部が反応器の液相部に直接に接続された構造を有する反応装置を使用し、第1熱回収部において供給される原料液を上記ペーパーの凝縮熱で加熱しながら、反応器中でエステル交換反応を行わせることを特徴とする芳香族カーボネート類の製造方法、に答する。

40

【0017】

【発明の実施の形態】

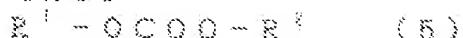
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の反応原料であるジアルキルカーボネートは、次式（5）で表されるものである。

【0018】

50

【化3】



(式中、R¹及びR²は炭素数1～10のアルキル基を表し、R¹及びR²はそれぞれ同じでも異なる限りでもよい。)

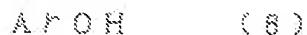
具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、メテルエチルカーボネートなどが挙げられる。これらのなかで特に好ましく用いられるものは、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートである。

【0019】

本発明のもう一方の反応原料である芳香族ヒドロキシ化合物は、次式(6)で表されるものである。

【0020】

【化4】



(式中、A'Dは炭素数8～20の芳香族基を表す。)

具体的には、フェノール、O-、第一、又はP-アクリレノール、O-、M-、又はP-エチルフェノール、O-、第一、又はP-アブロピルフェノール、O-、M-、又はP-メトキシフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、O-、第一、又はP-クロロフェノール、1-ナフトール、2-ナフトールなどが挙げられる。これらのなかで特に好ましいのは、フェノールである。

【0021】

本発明方法の生成物の一つであるアルキルアリールカーボネートは次式(7)で表されるものである。

【0022】

【化5】



(式中、R³は式(5)におけるR¹又はR²と同じものを表す。また、A'Dは式(6)におけるのと同様のものを表す。)

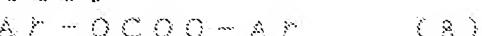
具体的には、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、及びヘキシルフェニルカーボネートのうちのアルキルフェニルカーボネートがあり、さらにメチルトルイルカーボネート又はエチルトルイルカーボネート、メチルキシリルカーボネート又はエチルキシリルカーボネート、メチルクロロフェノール又はエチルクロロフェノールなどが挙げられる。これらのなかで特に好ましいのは、メチルフェニルカーボネート及びエチルフェニルカーボネートである。

【0023】

本発明方法の生成物の一つであるジアリールカーボネートは、次式(8)で表されるものである。

【0024】

【化6】



(式中、A'Dは式(6)におけるのと同様のものを表す。)

具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトルイルカーボネート、ジキシリルカーボネート、ジブチルカーボネート、エス(クロロフェニル)カーボネートなどが挙げられる。このなかで特に好ましいのはジフェニルカーボネートである。

【0025】

本発明で用いられる触媒は、ジアルキルカーボネート又はアルキルアリールカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物とのエステル交換反応及びアルキルアリールカーボネートの不均化反応を促進するものであれば、いかなるものでも使用することができます。例えば、次のようなものが挙げられる。

(a) Bu₂SnO、Pb₂SnO、(C₆H₅)₂SnO、Bu₂Sn(OEt)₂ 50

、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})\text{O}(\text{OPh})\text{SnBu}_2$ などのスズ化合物。

(b) PbO 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ などの鉛化合物。

(c) AlX_3 、 TiX_4 、 TiX_3 、 ZrX_4 、 FeX_3 、 SnX_4 、 VX_3 等(ここで X は人口ケン、アセトキシル基、フルコキシル基、アリールオキシ基を表す。)等のルイス酸化合物、具体例として、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{OPh})_3$ 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OPh})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OAc})_4$ 等のジルコニウム化合物(ここで Ac とはアセチルアセトニ酸根子を表す)。

(d) $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、 ZrO_2 等のジルコニウム化合物(ここで Ac とはアセチルアセトニ酸根子を表す)。

(e) CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_{10}$ 等の銅化合物(ここで Ac とはアセチル基を表す)。

【0026】

上記の中でも特に特徴的ものはスズ化合物又はチタン化合物である。

本発明方法は、反応器の気相部(通常、上部)に直接に接続された間接熱交換による熱回収部を備えた反応装置を使用することで特徴とする。

図1は、このようない反応器と熱回収部とを組み合わせた反応装置の1例を示す模式的断面図である。図1において、Dは反応器であり、これは完全混合槽でも、また、内部を隔壁等で区切ってフロウ式反応器に近い特性を備ええたものでもよい。内部を隔壁で区切った場合にも反応ペーパーは一括して取り出すので、気相は自由に溝通できる形式のものが好ましい。

反応器では、エスセル交換反応の進行及び生成する脂肪族アルコールの蒸発による除まのためエネルギーが必要である。そのため反応器には内部コイルや外部ジャケット、或いは外付けのリボイラーを設置して加熱する方式とするのが好ましい。

【0027】

また、必要に応じて反応器内の反応液を混合することも好ましい。この場合の搅拌としてはインペラーや用いる機械的な機、オリフィスミキサー、ペプチュリーミキサー、ノズルミキサー、ジェット機、エアリフト型機、エジェクター型機等が使用できる。

反応液は反応器の底部又は側面に設置された液出口ラインし1から抜き出される。Aは第1熱回収部(熱交換部)であって、ここで反応器で発生したペーパーと反応器に供給される原料液とが隔壁を隔てて間接的に接触してペーパーの有する熱の回収が行われる。反応器で発生したペーパーは第1熱回収部内のペーパー流路内を上昇しながら、ラインし1から供給された原料液で冷却されアーチ凝縮する。一方、原料液はペーパーの凝縮熱で加熱されアーチ流路し2を経て反応器に供給される。

【0028】

第1熱回収部Aの構造は、原料液がコイル状のチューブ内を流過し、ペーパーがその外側を通過する形式や、ペーパーが垂直のチューブ内を上昇し、原料液がその外側を通過する形式、あるいはスピrial状の隔壁を隔てて両者が熱交換する形式等のものを使用することができる。

第1熱回収部Aの熱回収効率は、原料液及びペーパーの温度、伝熱面積及び伝熱系数に依存するが、熱回収効率が十分に高くならずに第1熱回収部Aを通過したペーパーがまだあまりエネルギーを有している場合がある。その場合は第1熱回収部に加えて第2の熱回収部を設置してアーチにエネルギー回収を行うことができる。図1のCは、このようない第2熱回収部(熱交換部)であり、通常、原料液以外の低温の液体をラインし3から導入してペーパーの凝縮熱によって加熱し、加熱された液体をし6から取り出することができます。第2熱回収部の構造としては第1熱回収部と同様のものが使用できる。

【0029】

該機内に適当な恒温液体がない場合は図1のようにして水で加熱して水蒸気とし、これを別の機器の加熱源として利用してもよい。また、反応器に供給される原料液が十分に低温である場合には、原料液を先ず第2熱回収部に供給して第1の熱交換を行わせ、温度の上昇

した原料液を次いで第1熱回収部に供給して第2の熱交換を行わせるようにすることができる。

【0030】

第2熱回収部Cでは、第1熱回収部Aを通過したペーパーがしらから供給された温湯液体で冷却され、その一部が凝縮する。この凝縮液は第1熱回収部Aを通過するペーパーより低温なので、そのまま落下すると第1熱回収部Aを上昇するペーパーと接触して該ペーパーの温度を低下させ、熱回収効率を低下させる。そのため、第2熱回収部Cの下部(第1熱回収部Aの上部)に集液部(図1のB)を設置して、そこで上記凝縮液を集め、Cの凝縮液が第1熱回収部A部ペーパーと接触することなく反応器Dに戻るようとする。

【0031】

図2及び図3は、集液部Bの構造の例を示す模式図である。図2及び図3において、集液部Bを構成する捕集部のみはペーパーの上昇方向に對しマスリット状に設置され、第2熱回収部Cから落下する凝縮液を捕集部Bで捕集し、かつ第1熱回収部Aから上昇するペーパーの流れは妨げられずに行き渡されている。捕集部Bの下部には穴H2が設けられ、そこから落下する凝縮液は受容部Lの管H1で受けられる。受容部Lで集められた液は、下方に伸びたパイプH2を通じて反応器Dへ送られる。あるいはパイプH2を外部へ導き、ラインし1から供給する原料液とともに第1熱回収部Aで予熱した後、反応器Dへ送つてもよい。

【0032】

本発明方法においては、必ずしも溶媒を使用する必要はないが、反応に不活性な溶媒、例えはエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などを使用することができます。本発明方法における反応温度は、通常、50～300℃、好ましくは100～250℃である。反応温度が高くなるほど反応速度は向上するが、アルキル芳香族エーテル等の副生物が増加する傾向にあり、余り高くすることは好ましくない。反応器内の圧力は使用する反応原料の種類、反応器内の組成等によっても異なるが、通常、10～3000kPaの範囲の加圧ないし減圧下で行なうことがあります。特に好ましい範囲は、50～2000kPa(0.5～2.0MPa)である。

【0033】

触媒は、通常、原料液に溶解して反応器に供給される。触媒の量は、供給される反応原料に対して通常、0.0001～1.0モル%、好ましくは0.001～5モル%である。少なすぎると反応速度が不十分となり、多すぎるとアルキル芳香族エーテルなどの副生物が増加する傾向がある。反応器での液の平均滞留時間は、その他の反応条件にもよるが、通常、0.1～2.0時間、好ましくは0.3～1.0時間である。

【0034】

反応器からラインし1を経て抜き出される液相は、蒸留などの精製手段に付して、母液とするアルキルフリールカーボネート及びノンジアリールカーボネートを取得することができます。

【0035】

【実施例】

次に実施例により本発明の具体的な様子をより詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【実施例1】

図1に示す反応装置を使用して、ジメチルカーボネートとフェノールとのエステル交換反応を行った。

ジメチルカーボネート、フェノール及び触媒からなる原料液をラインし1から連続的に供給した。原料液は、熱交換部Aにおいて反応器Dから上昇するペーパーAを加熱されながらH2を通って反応器Dへ送られる。熱交換部Aとしてはスパイクル型の熱交換器を使用した。反応液はラインし1から、反応器内の液面を一定に保持しながら連続的に抜き出され、上昇するペーパーは熱交換部Aで原料液を加熱して一部凝縮しながら集液部Bの間隙を経て熱交換部Cに還する。熱交換部Cとしては熱交換部Aと同じくスパイクル型の熱交

換器を使用した。熱交換部Cではし5から供給された水を加熱してし6より水蒸気を発生させながら一部凝縮し、非凝縮分はし4から系外へ抜き出した。熱交換部Cで凝縮した液は集液部Bで集め、熱交換部Aを上昇するペーパーと接触することなく反応器Dへ戻した。

【0086】

ラインし1からジメチルカーボネート9.0重量部/トル・フェノール9.4重量部/トル及び熱源としてのジアミル酸化錫2.5重量部/トルを供給した。原料液の温度は6.0℃とした。反応器Dとしては容積0.23m³(0.56mφ×1.0mH)のオートクレープを後用し、滞留は7.0%で操作した。反応器の圧力を400kPa、反応温度を22.6℃とし、反応液の滞留時間が1時間となる条件で8時間連続運転を行なった。

10

【0087】

熱交換部Aの上部におけるペーパー温度は20.0℃で、ラインし2における原料液の温度は18.0℃であった。

熱交換部Cには300kPa、100℃の温水を供給し、ペーパーの熱で水蒸気を発生させた。この水蒸気は実プラントで加熱源として有効利用される。熱交換部Cの出口し4におけるペーパー温度は15.0℃であった。

【0088】

し3から抜き出した反応液中には8.0、8重量部/トルのフェノールが残存しており、し4から抜き出したペーパー中にても0.5重量部/トルのフェノールが含まれていた。フェノールの転化率は14.2%であった。

20

反応器に供給した熱量と熱交換部Cで回収した熱量とからこの操作に要した熱量を求め、フェノール1モルを反応させるのに要した熱量を計算すると、 $1.35 \times 10^5 \text{ cal}/\text{mol}$ であった。

【0089】

【比較例1】

実施例1で後用したオートクレープと同じサイズの蒸発缶の上部に、0.66m径の攪拌式蒸留部を設置した構造の反応蒸留方式の反応装置を使用した。蒸留部には各段の液深が3cmとなるシートトレイ8段を、段間隔3.0cmで設置した。この蒸留塔の各段目トレイ上に6.0℃のフェノール9.4重量部/トルとジアミル酸化錫2.5重量部/トルを供給した。また、6.0℃のジメチルカーボネート9.0重量部/トルを予熱器で蒸発させ、ペーパー状で7段目トレイ上に供給した。操作圧力800kPa、還流比0.01で8時間連続運転したときの塔底温度は22.6℃、塔頂温度は18.5℃、コンデンサーの凝縮温度は11.8℃であった。

30

この操作において、実施例1と同じく、フェノール1モルを反応させるのに要した熱量を計算すると、 $1.69 \times 10^5 \text{ cal}/\text{mol}$ であった。

なお、反応蒸留方式では、理論的にはさらにエネルギー効率を上げることが可能であるが、そのために各段の液深留時間の大さくすることが必要である。液滞留時間の大さくするためには液深を大きくすると圧力損失が増大する。本発明者の試算では0.15mの塔径で実施例1と同じ効率を得ようとするとき、各段14cmの液深が必要である。高圧蒸留塔のシートトレイ上の液深は通常、2.5~1.0cm程度であり、14cmの液深での運転は困難である。

40

また、塔径を大きくして液滞留時間を大きくしようとするペーパーの偏流が起きやすくなり、建設費も増大する。本発明者の試算では、3cmの液深で実施例と同じ効率を得ようとすると、1.2mの塔径が必要である。

【0040】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、反応器に直接接続された間接熱交換器で反応器に供給したエネルギーの一部を回収し、エネルギー効率を向上させることにより、複雑な工程を経ることなく、高い選択率で効率よく連続的に芳香族カーボネート類を製造することができるという効果が得られる。

50

卷之三

新嘉坡的華人，多數是福建人，福建人多數是客家人，客家人多數是閩南人，閩南人多數是泉州人，泉州人多數是南安人，南安人多數是大新嘉坡人。

〔後漢書〕

八、總結與討論（部分摘要）

卷之三

卷之二十一

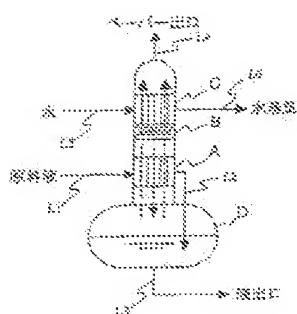
卷之三

卷之三

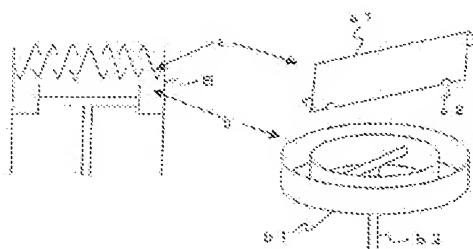
19. *Therapeutic Use of the Human Microbiome* (with S. D. Lomax, C. M. Lomax, and J. M. Lomax)

10

1000



1000



Digitized by

